

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-172998

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.*	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	29/36	A 8216-4G		
	11/00	Z		
	11/06			
// H 0 1 L	21/208	P		
	33/00			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-320714

(22) 出願日 平成5年(1993)12月21日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 上本 勉

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

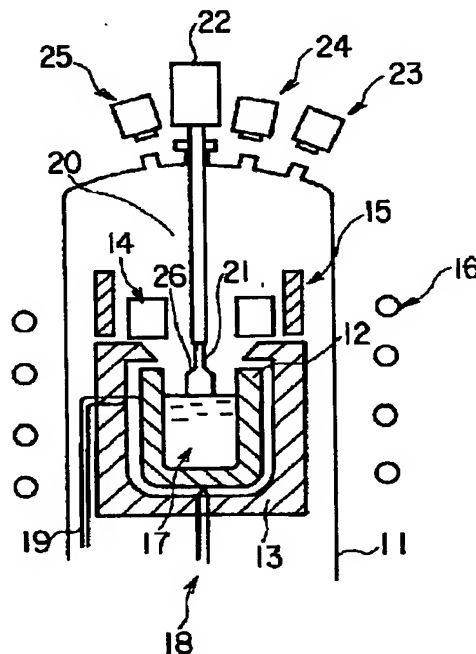
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 炭化ケイ素単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 多結晶の成長や結晶欠陥の増加を招くことなく、バルクの炭化ケイ素単結晶を製造できる方法を提供する。

【構成】 構成元素として炭素を含むつば12の周囲を断熱して均温化した状態でつば12中に收容されたシリコン融液17中にあるつば12の構成元素である炭素との反応により生成した炭化ケイ素を溶解させ、シリコン融液17の上方に設置した加熱手段14により融液面の温度を調整しながら、融液面に接触させた種結晶21に炭化ケイ素単結晶26を成長させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成元素として炭素を含むつばの周囲を断熱して均温化した状態でつばに収容されたシリコン融液中にるつばの構成元素である炭素との反応により生成した炭化ケイ素を溶解させ、シリコン融液の上方に設置した加熱手段により融液面の温度を調整しながら、融液面に接触させた種結晶に炭化ケイ素単結晶を成長させることを特徴とする炭化ケイ素単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化ケイ素のバルク単結晶を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 SiCは熱的にも化学的にも非常に安定であるため、高温高圧下でも耐える耐環境素子材料として研究がなされている。また、SiCはエネルギーギャップが2.3eV以上であるため、単波長発光素子材料として注目を集めている。SiCにはヘキサゴナル型（六方晶系）、キュービック型（立方晶系）、ロンボヘドラル型（単斜晶系）など、いくつかの結晶構造が存在する。そのなかで特に6H型（6分子を1周期とするヘキサゴナル型）や4H型（4分子を1周期とするヘキサゴナル型）の単結晶はエネルギーギャップが約3eVであるため、青色LEDの材料として用いられている。

【0003】そして、青色LEDは、液相エピタキシャル法（LPE法）または化学反応堆積法（CVD法）により製造されている。液相エピタキシャル法（LPE法）は例えばジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Journal of Applied Physics）、50（1979）、pp. 8215～8225に報告されている。また、化学反応堆積法（CVD法）は例えばジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Japanese Journal of Applied Physics）、19（1980）、pp. L353～L856に報告されている。これらのいずれの方法でも6H型のSiC単結晶基板（0001）面が用いられている。このようにヘキサゴナル型SiC単結晶基板が重要な役割を果たしている。

【0004】ところで、バルクのSiC単結晶を成長方法としては、アチソン法または昇華法が用いられている。アチソン法は、炭素と珪砂とを高温で反応させて単結晶を成長させる方法である。昇華法は、SiC原料粉末を昇華させて低温側に析出させる方法である。しかし、アチソン法で製造された単結晶は純度が低いという欠点がある。そこで、現在では後者の方法、特に種結晶上に単結晶を析出させる昇華法が主流となってきている。

【0005】上記昇華法の例は、アプライド・フィジッ

クス・レター（Applied Physics Letter）、58（1991）、pp. 56～58に報告されている。この方法では、成長する結晶の長さが長くなるとともに結晶径が大きくなることを利用して大口径の結晶を作製している。しかし、昇華法により製造された単結晶には多種の格子欠陥が存在することが知られている。これは、以下のような理由によることがわかってきている。すなわち、昇華の際にSiCはいったん分解してSi、SiC<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>Cとなって気化し、しかも外部のグラファイト部材も一部昇華するため、温度により基板表面に到達するガス種が異なるが、これらの分圧を化学量論的に正確に制御することは困難である。そして、結晶内で元素や分子が過剰に析出すると欠陥が発生する。また、昇華法では成長条件によっては結晶の多形転移が生じやすいという欠点もある。

【0006】一方、上述した従来のLPE法では、構成元素として炭素を含むつばに収容されたSi融液中にるつばの構成元素である炭素との反応により生成した炭化ケイ素を溶解させ、ホルダで支持した単結晶基板をSi融液の低温域に浸漬することにより、単結晶基板上に炭化ケイ素単結晶を成長させている。この方法で得られる炭化ケイ素単結晶は欠陥が少なく、多形転移が生じるという欠点もない。しかし、この方法でバルク単結晶を得ようとして長時間の単結晶成長を行うと、るつばの低温部や、Si融液の低温部に浸漬された単結晶基板1を支持するホルダ2に多くの多結晶3が成長してしまう

（図4図示）。このように多結晶が成長すると単結晶の成長が妨げられるため、バルク単結晶は得られない。したがって、LPE法は単結晶基板上に薄い炭化ケイ素単結晶層を形成するエピタキシャル成長に適用されているにすぎない。また、LPE法では炭化ケイ素の成長温度がSiの融点より300℃近い高温であるため、Siの気化によりSi中のSiC濃度が上がって過飽和になりやすく、多結晶化しやすいという問題がある。さらに、他のCVD法などの結晶成長法は原料供給が少ないため、薄い結晶しか得ることができない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように昇華法では、結晶の成長長さを長くして自然に径が大きくなることを利用しているが、成長時間を十分長くしなければならなかった。また、昇華法では、温度により基板表面に到達するガス種が異なるが化学量論的な制御が困難であり、結晶の欠陥を減らすことは非常に困難であった。さらに、昇華法では成長条件により結晶の多形転移が生じやすいという欠点があった。一方、他の方法は、バルク単結晶の成長には適していないという問題があった。

【0008】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、多結晶の成長や結晶欠陥の増加を招くことなく、バルクの炭化ケイ素単結晶を製造できる方法を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法は、構成元素として炭素を含むるつばの周囲を断熱して均温化した状態でるつばに収容されたシリコン融液中にるつばの構成元素である炭素との反応により生成した炭化ケイ素を溶解させ、シリコン融液の上方に設置した加熱手段により融液面の温度を調整しながら、融液面に接触させた種結晶に炭化ケイ素単結晶を成長させることを特徴とするものである。

【0010】本発明において、るつばとしては構成元素として炭素を含む材質が用いられる。具体的には、炭素、炭化ケイ素、または炭化ケイ素と窒化アルミニウム（AlN）との混合物の焼結体などからなるるつばを用いることができる。炭化ケイ素るつばを用いれば、成長する炭化ケイ素単結晶の純度を高めることができる。また、SiC-AlNるつばを用いれば、混晶を成長させることもできる。

【0011】本発明において、るつばの周囲を断熱して均温化するには、例えばるつばの上端部までも覆うように断熱材の構造を改良するという方法が考えられる。本発明において、Si融液の融液面の温度を調整する加熱手段としては、例えば高周波誘導により加熱された金属、炭素もしくはセラミックスなどからなる温度調整用ブロック、または抵抗加熱ヒータなどが挙げられる。

【0012】本発明の方法ではLPE法の場合と異なり、シードホルダに支持された種結晶をシリコン融液面に接触させるので、シードホルダが融液に接触することはない。

## 【0013】

【作用】本発明の方法では、るつば全体を均温化して高温部とし低温部が生じないようにしているので、炭化ケイ素が多結晶として成長するのを防止できる。また、Siが液体で存在するような温度域では融液面からの輻射による熱損失が最も大きいので、本発明の方法ではSi溶媒の上方に設置した加熱手段によりSi融液面の温度を制御しているので、Si溶媒中に適当な温度差を発生させて融液面での炭化ケイ素単結晶の成長を有利に実施できる。

【0014】なお、Si融液に対面する温度調整用ブロックによりSi融液面の温度を制御すると、種結晶と融液との接触を上方から確認することが困難になる。この場合、シードホルダを光を透過する材料で構成し、Si溶媒表面での輻射光が種結晶及びシードホルダを透過するようにし、その光強度の変化を検出することにより種結晶とSi融液との接触を検知するようにしてもよい。このような構成では、結晶が成長すると透過する輻射光の量が増えるため、これをフィードバックすることにより結晶径を制御することもできる。また、シードホルダを導電性の材料で構成し、るつばとシードホルダとの間に微弱な電圧を印加し、電流を検出することにより種

結晶とSi融液との接触を検知するようにしてもよい。

## 【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。図1に本実施例における炭化ケイ素単結晶の成長装置を示す。成長炉11内には、炭素質のるつば12が多孔質炭素からなる断熱材13で覆われた状態で設けられている。これらの上方には炭素塊14が昇降可能に設けられており、この炭素塊14の周囲にも多孔質炭素からなる断熱材15が設けられている。図に示すようにるつば12の上端部の上方に断熱材13の上端のひさし部が延びているので、るつば12の上端と炭素塊14とが互に対向することはない。るつば12は成長炉11の周囲に設けられた高周波コイル16により誘導加熱され、るつば12内部に充填されたSi原料を溶解してSi融液17を形成する。るつば12の底部及び上部にはそれぞれ熱電対18、19が設けられている。同様に炭素塊14も高周波コイル16により誘導加熱されるが、炭素塊14を昇降させて高周波電流による電磁誘導量を変化させることによりその温度を制御できる。るつば12の上方には多結晶SiCからなるシードホルダ20が回転及び昇降可能に設けられており、その下端に種結晶21が取付けられている。このシードホルダ20の上端には、種結晶21及びシードホルダ20中を透過する600nm付近の光を検出する光検出器22が設けられている。また、成長炉11の上部には、るつば12の温度を測定する輻射温度計23、Si融液17の温度を測定する輻射温度計24、及び引上げられる結晶の径を測定する赤外CCD25が設けられている。なお、炭素塊14を加熱するために専用の高周波電源を用いてもよい。また、炭素塊14の代わりに他の材質、例えば不純物を添加したときに良好な耐食性を示す材質を用いてもよい。

【0016】上記の成長装置を用いた炭化ケイ素単結晶の製造は以下のようにして行われる。シードホルダ20の移動方向に対して種結晶21の（1-120）方向が平行となるように種結晶21をセットする。成長炉11内をArなどの希ガス雰囲気とし、大気圧またはそれ以上に加圧する。炭素塊14を下降させてSi融液17ができるだけ均温化されるようにしてその温度を上昇させる。Si融液17が成長温度である1700℃より100℃低い温度になった時点で、種結晶21を下降させてSi融液17に接触させる。この接触は、光検出器22により種結晶21及びシードホルダ20中を透過した600nm付近の光量を検出しながら光量の増加により確認する。さらに、Si融液17の温度を成長温度まで上昇させることにより種結晶21の表面をわずかに溶解させて表面に存在する加工傷と酸化膜を除去する。その後、炭素塊14を上昇させ、Si融液17の表面温度を一定に保ちながらるつば12の温度を上昇させる。るつば12は断熱材13によって良好に断熱されているので、成長温度である1700℃においてもるつば12の

底面と上部との温度差は5℃以内に維持される。一方、炭素塊14を上昇させることにより、Si融液17内部に30～70℃の温度差を生じさせる。実用的には、50℃以上の温度差を生じさせる。単結晶の成長速度は70℃で500μm/hであった。以上のような条件で、種結晶21を回転させながら100時間程度成長を行うと、数cm径の単結晶26が成長した。

【0017】本発明の方法では、るつば12などに低温部が生じないので従来のLPE法とは異なり多結晶が成長することがなく、種結晶21にのみ実用的な成長速度でロッド状の単結晶26が成長する。また、昇華法及び本発明の方法で製造された単結晶に存在する欠陥(EPD)を比較したところ、昇華法では $10^3$ /cm<sup>2</sup>程度であったのに対し、本発明の方法では $10^3$ /cm<sup>2</sup>程度であった。さらに、本発明の方法では結晶の多形転移も生じなかった。

【0018】なお、本発明者らの実験では、単結晶の成長速度は(1-120)または(1-100)方向で大きいことが判明している。本実施例では成長長さが大きくなるように種結晶の方位として上述した(1-120)方向を選択している。また、これ以外の方位を用いることにより、径の広がりや成長速度を変えることが可能であることもわかっている。

【0019】本発明の方法においては以下に示すような種々の変形例が考えられる。図1においてはSi融液17の表面温度を調整するために炭素塊14を用いたが、その代わりに図2に示すように抵抗加熱ヒータ27を用いてもよい。図1の構成では、炭素塊14を昇降すると、誘導電流が変化すること及びSi融液17から炭素塊14を見たときの見込み角が変化することから、Si融液17からの熱輻射量が非線形的に変化してSi融液17の表面の温度制御が困難になるおそれがある。これに対して図2の構成では、専用の加熱手段として抵抗加熱ヒータ27を設けているので、Si融液17の表面の温度制御はより容易になる。

【0020】図1においてはるつば12を高周波コイル16により誘導加熱しているが、図3に示すように抵抗加熱ヒータ28によりるつば12を加熱するようにして\*

\*もよい。るつばの加熱手段として抵抗加熱ヒータ28を設ければ、るつば材料の選択の自由度が増す。このため、例えば炭化珪素多結晶からなるるつばを用いることもでき、この場合製造される単結晶の純度を非常に高くすることができる。

【0021】図1においてはSi融液からの輻射により炭素塊自体が加熱されるため、輻射温度計によるSi融液の温度分布の測定が不正確になるおそれがある。そこで、炭素塊の下面及び内部の温度を測定することによりSi融液内部の温度差を測定するようにしてもよい。

【0022】さらに、レーザを用いて炭素塊の下面に面内で温度差を生じさせることにより、Si融液の温度分布をより精密に制御するようにしてもよい。このような精密な温度制御は、格子欠陥の発生を防止するのに有利である。

【0023】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の方法を用いれば、多結晶の成長を招くことなく、欠陥が少なく、長さの長いバルクの炭化ケイ素単結晶を低コストで製造することができる。また、本発明の方法に用いられる成長装置は、シリコン単結晶の成長装置に近似しているため、装置の開発にかかる費用を低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するために用いられた単結晶成長装置の断面図。

【図2】本発明の方法を実施するために用いられた他の単結晶成長装置の一部を示す断面図。

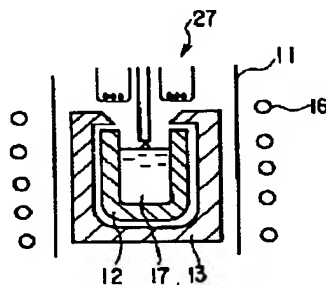
【図3】本発明の方法を実施するために用いられたさらに他の単結晶成長装置の一部を示す断面図。

【図4】従来のLPE法における多結晶の成長状態を示す説明図。

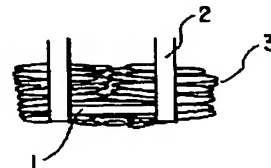
【符号の説明】

11…成長炉、12…るつば、13、15…断熱材、14…炭素塊、15…断熱材、16…高周波コイル、17…Si融液、18、19…熱電対、20…シードホルダ、21…種結晶、22…光検出器、23、24…輻射温度計、25…赤外CCD、27、28…抵抗加熱ヒータ。

【図2】



【図4】



【図 3】

